

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

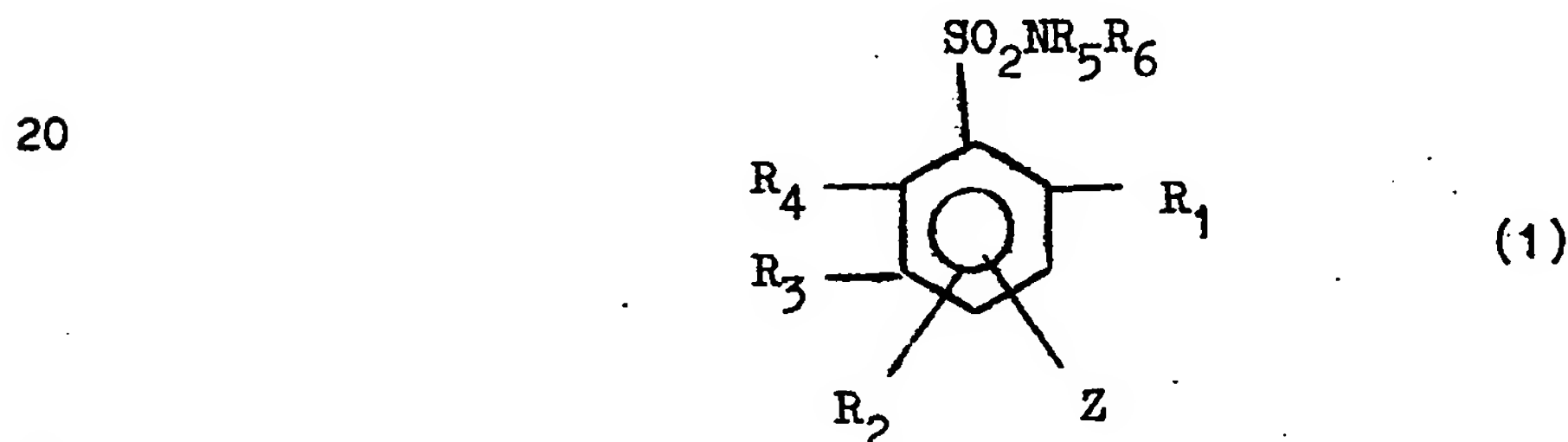
1^{re} PUBLICATION

- ②② Date de dépôt 11 avril 1973, à 15 h 32 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 47 du 23-11-1973.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 143/78; A 01 n 9/16, 17/10.
- ⑦① Déposant : Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux
États-Unis d'Amérique.
- ⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse.
- ⑤④ Compositions herbicides à base d'alcoylbenzensulfonamides substitués et procédés pour leur
préparation.
- ⑦② Invention de :
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : Demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le
12 avril 1972, n. 243.404 et le 21 février 1973, n. 334.411 au nom de Elmore Louis
Martin.

L'invention concerne une classe de cyanobenzènesulfonamides, d'halogénobenzènesulfonamides, de nitrobenzènesulfonamides, de trifluorométhylbenzènesulfonamides et de cyanométhylbenzènesulfonamides, l'utilisation de ces composés comme herbicides, et des compositions herbicides qui les contiennent
5 comme ingrédients actifs.

On trouve actuellement sur le marché un grand nombre d'herbicides mais on a continuellement besoin d'herbicides plus actifs, plus sélectifs et de prix raisonnable qui puissent être
10 utilisés en présence de cultures commerciales.

Certains cyanobenzènesulfonamides, halogénobenzènesulfonamides, nitrobenzènesulfonamides, trifluorométhylbenzènesulfonamides et cyanométhylbenzènesulfonamides présentent une activité herbicide sélective et peuvent servir en présence de
15 cultures utiles telles que le soja, le blé, le maïs, le riz, les arachides et le coton. Ces composés sont représentés par la formule :



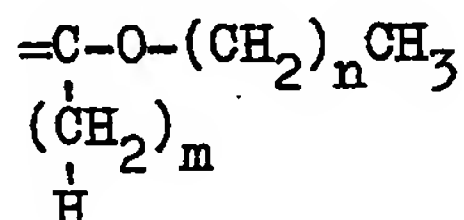
dans laquelle :

Z est un groupe cyano, un halogène, un groupe cyanométhyle, nitro ou trifluorométhyle;

30 R₁, R₂, R₃ et R₄ sont semblables ou différents et sont choisis indépendamment parmi l'atome d'hydrogène, les groupes alcoyles de 2 à 7 atomes de carbone et les atomes d'halogènes, étant entendu que :

- 35
- a) deux des substituants R₁, R₂, R₃ et R₄ sont des groupes alcoyles de 2 à 7 atomes de carbone;
 - b) il n'y a pas de groupes alcoyles en position ortho l'un par rapport à l'autre,
 - c) au moins un des substituants R₁, R₂, R₃ et R₄ est un groupe alcoyle de 3 à 7 atomes de carbone,
 - d) deux des substituants R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent

- indépendamment des atomes d'hydrogène ou d'halogène,
- e) le nombre total d'atomes de carbone de R_1 , R_2 , R_3 et R_4 n'est pas supérieur à 9,
- f) chaque groupe alcoyle contient 2 ou 3 atomes de carbone en chaîne droite en partant du point de rattachement au noyau aromatique, et
- g) quand Z est un groupe nitro, R_1 et R_3 doivent être tous deux des groupes alcoyles;
- R_5 est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, un groupe allyle ou propynyle;
- R_6 est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, un groupe allyle ou propynyle, un atome de lithium, de sodium, de potassium, de calcium ou un groupe acyle de 1 à 3 atomes de carbone, R_5 et R_6 pouvant former ensemble un groupe



20

dans lequel m vaut 0 ou 1 et n vaut 0 ou 1.

Des composés de formule (1) qui sont préférés à cause de leur activité herbicide plus élevée sont ceux dans lesquels R_2 , R_4 et R_5 représentent chacun un atome d'hydrogène, R_6 est un atome d'hydrogène, de lithium, de sodium ou de potassium, R_1 et R_3 représentent chacun indépendamment un groupe alcoyle de 3 à 5 atomes de carbone, et Z est un groupe cyano ou un atome de brome ou de chlore.

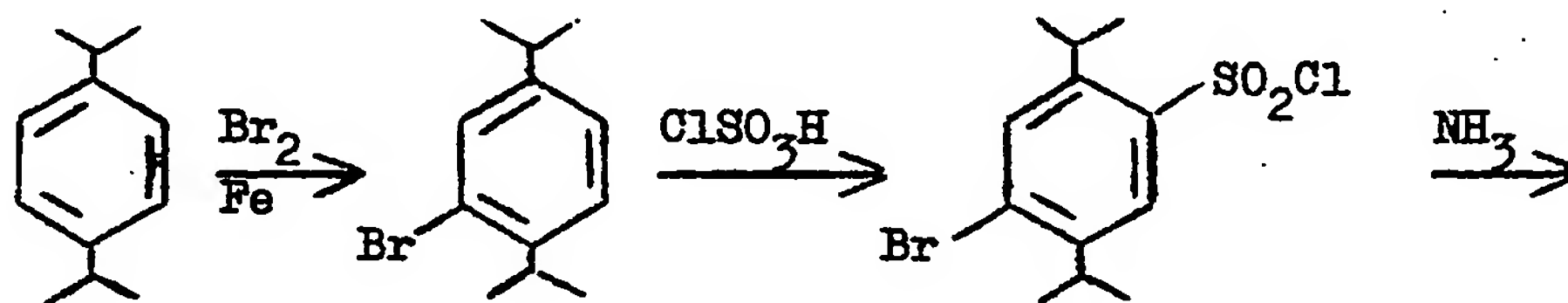
On préfère spécialement, à cause de son absence de nocivité pour le coton et les arachides, le 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide et, à cause de son absence de nocivité pour le riz, le 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide.

Les composés halogénobenzènesulfonamides sont des intermédiaires dans la synthèse des cyanobenzènesulfonamides ci-dessus, ceux-ci pouvant servir à leur tour à préparer les cyanométhylbenzènesulfonamides et les trifluorométhylbenzènesulfonamides dans les cas où des voies plus courtes ne sont pas applicables.

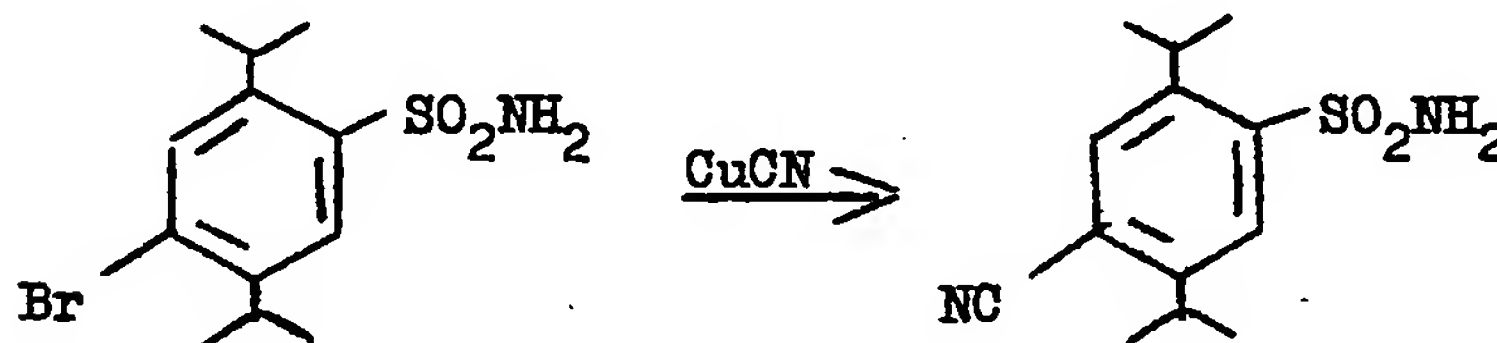
On peut préparer des composés de formule (1) par de

nombreux procédés basés sur des méthodes généralement bien connues. Les matières de départ pour ces composés sont des alcoylbenzènes. Beaucoup de ceux-ci se trouvent dans le commerce. Ceux qui ne sont pas disponibles sont faciles à obtenir synthétiquement par des procédés bien connus. On peut obtenir par exemple des cyanobenzènesulfonamides simples en bromant les dialcoylbenzènes correspondants, en chlorosulfonant les bromodialcoylbenzènes obtenus, en amidant les chlorures de bromodialcoylbenzènesulfonyle obtenus au moyen d'ammoniac ou d'une alcoylamine ou dialcoylamine, et en remplaçant le brome par un groupe cyano. Cette réaction est illustrée par les équations ci-après. Le schéma indique des réactions qui partent du 1,4-diisopropylbenzène. On peut remplacer ce composé par d'autres alcoylbenzènes convenablement substitués.

15



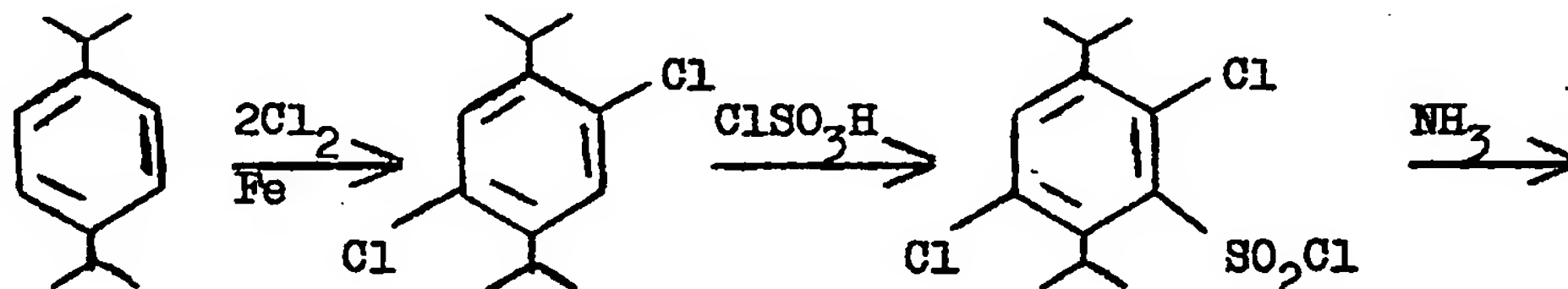
20



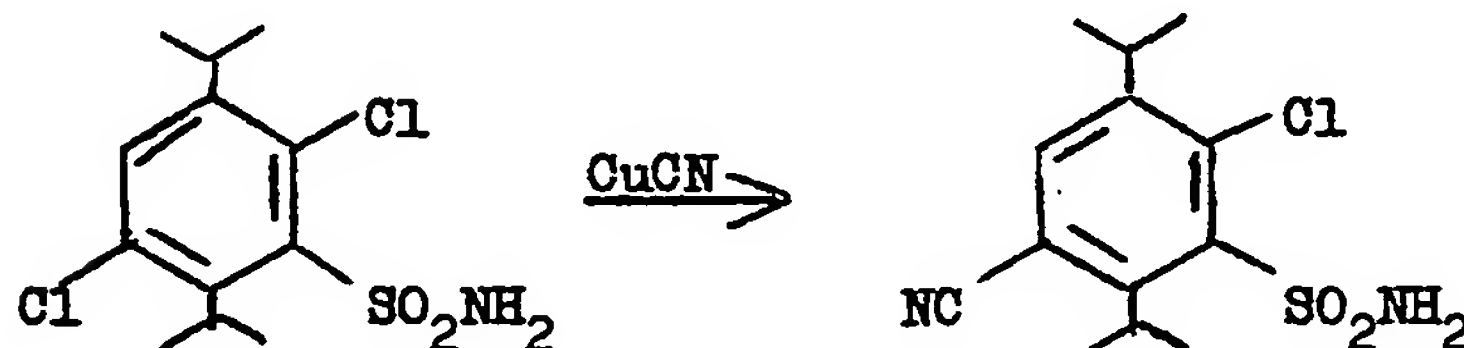
25

On peut préparer des cyanobenzènesulfonamides halogénés de façon similaire comme indiqué ci-après :

30

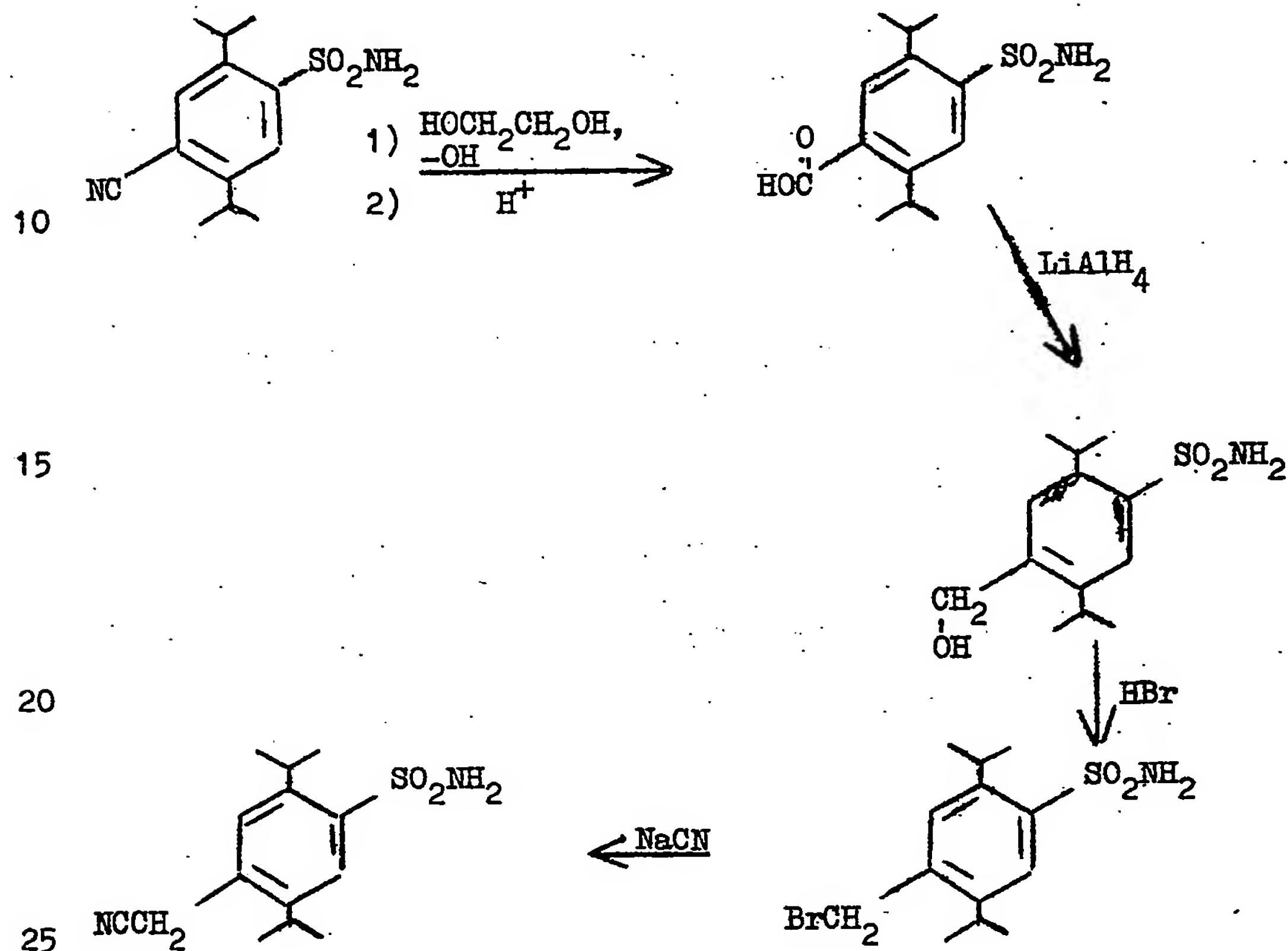


35

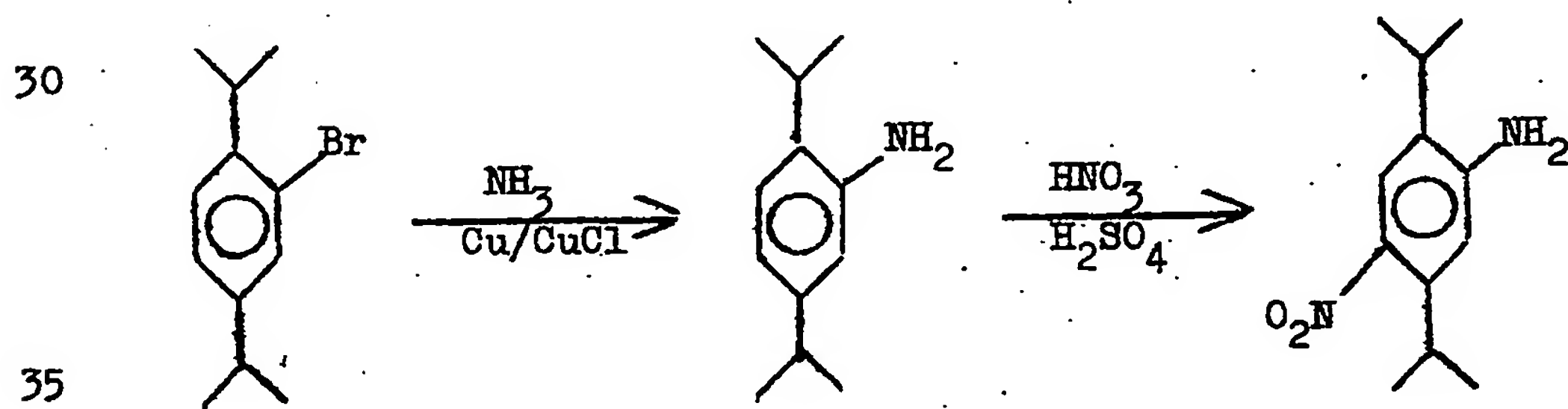


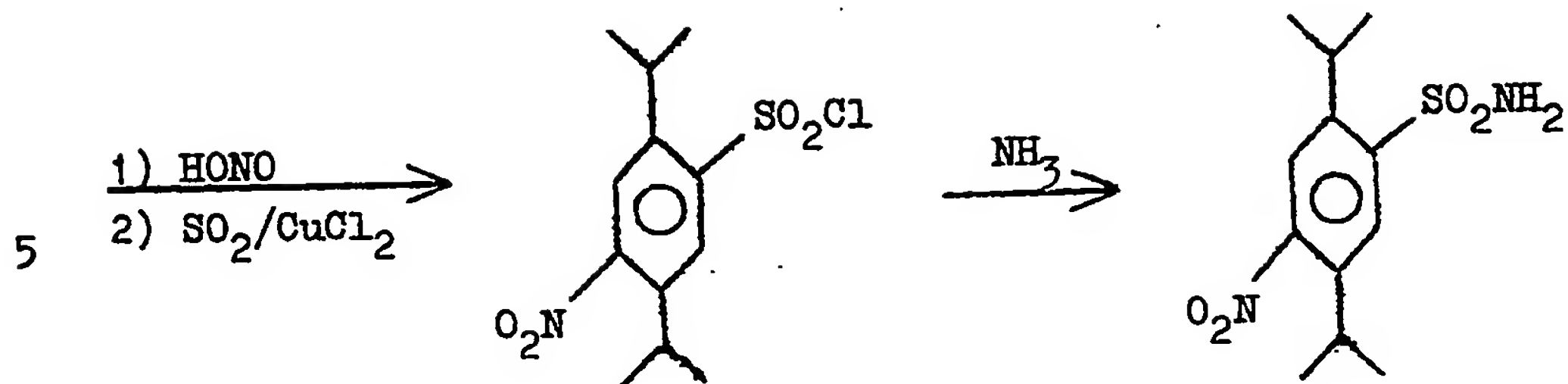
On peut préparer des cynaométhylbenzènesulfonamides à partir de cyanobenzènesulfonamides par des méthodes bien connues pour la conversion d'un groupe cyano en un groupe cyanométhyle. Cette conversion est illustrée par les équations suivantes :

5

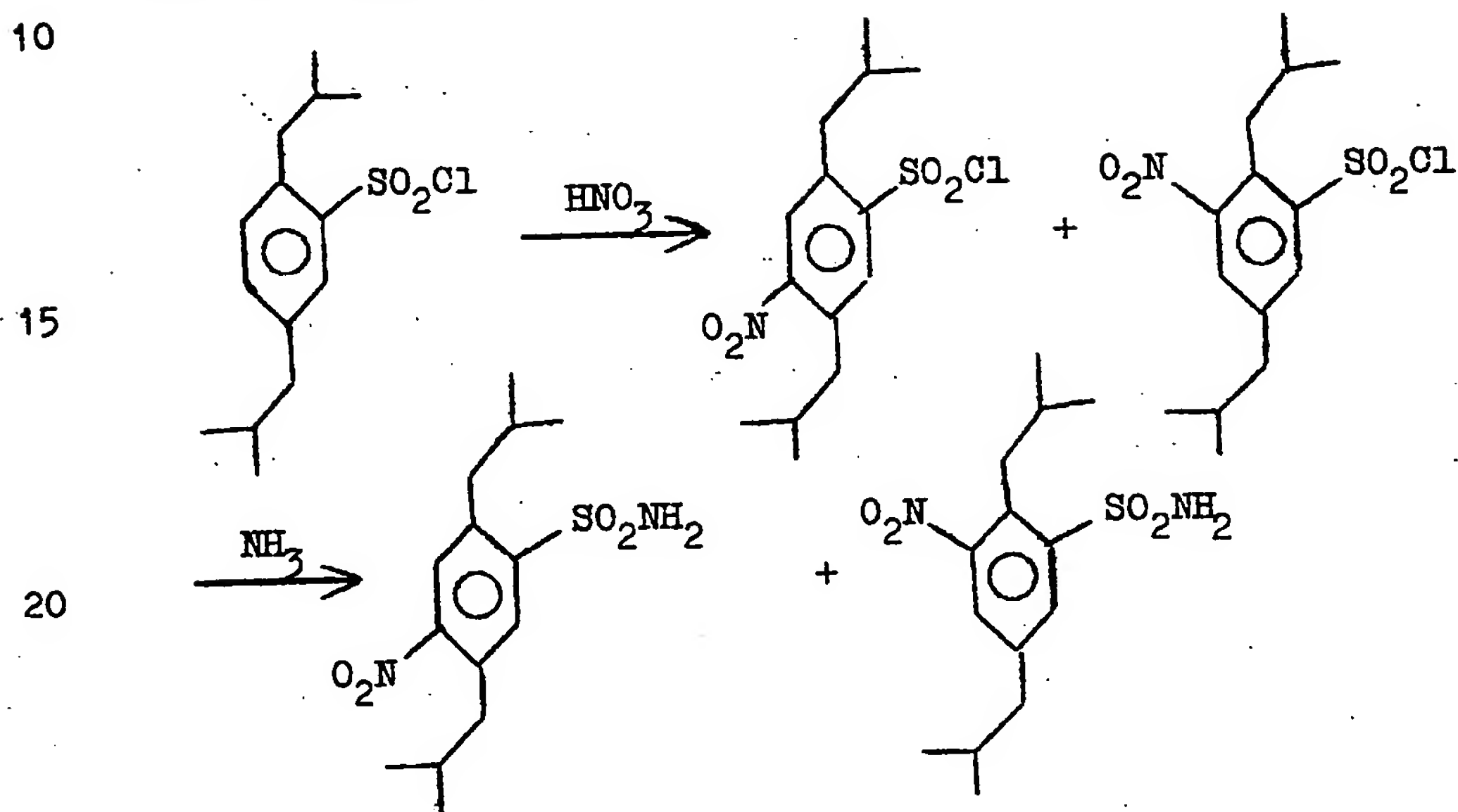


On peut préparer des nitrobenzènesulfonamides comme suit :

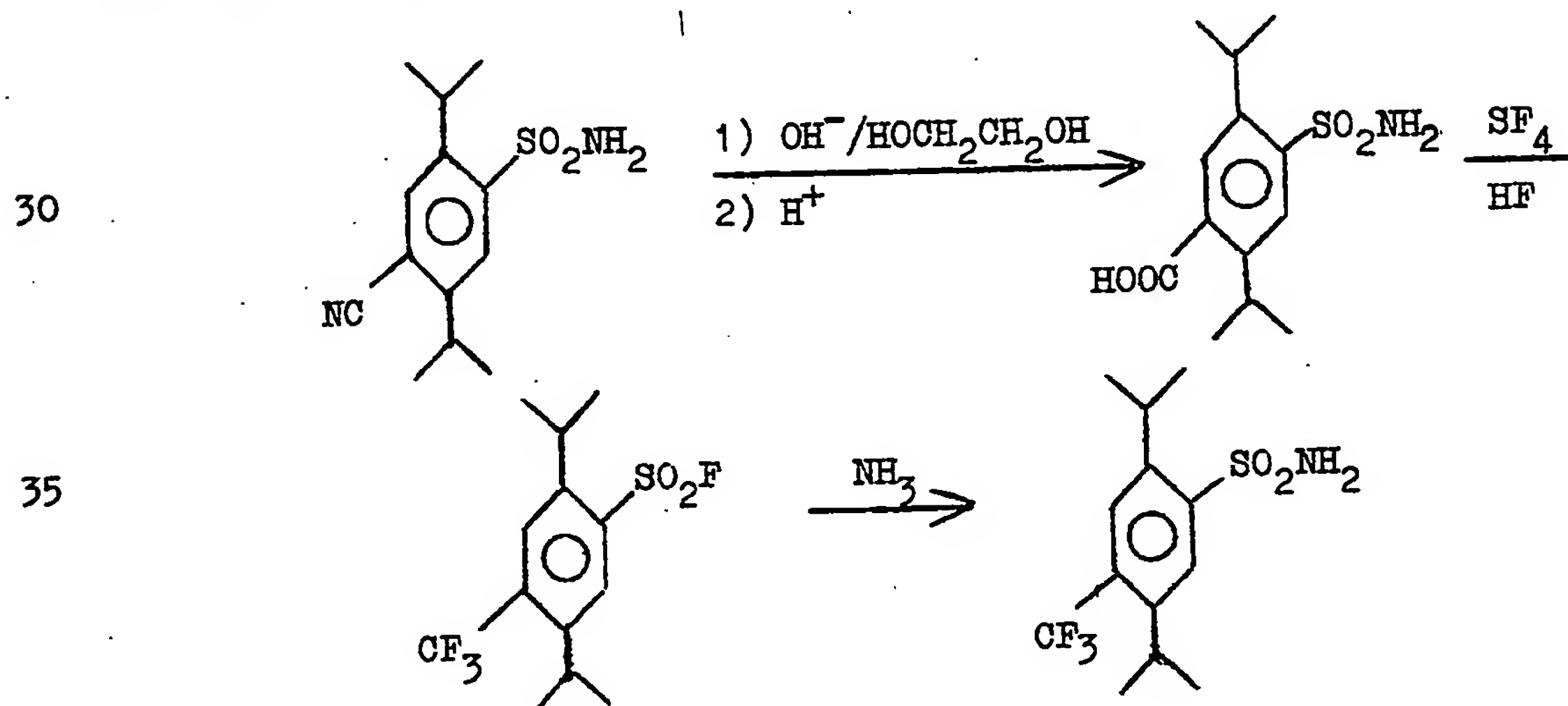




ou encore comme suit :



25 On peut préparer des trifluorométhylbenzènesulfonamides à partir de cyanobenzènesulfonamides comme suit :



Les composés dans lesquels Z est un groupe cyano sont les plus actifs. Quand Z est un halogène, le chlore et le brome sont préférables. Les composés dans lesquels Z représente CN, Cl ou Br réunissent la facilité de préparation et une bonne activité.

5

Parmi les substituants R_1 à R_4 , il est préférable, en vue d'une grande activité, que R_1 et R_3 soient des groupes alcoyles de 3 à 5 atomes de carbone et que R_2 et R_4 soient des atomes d'hydrogène. Il est préférable encore que R_1 et R_3 soient des groupes isopropyle.

10

Il est préférable que R_5 soit un atome d'hydrogène et R_6 un atome d'hydrogène, de lithium, de sodium ou de potassium. On préfère la 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide parce qu'il est dépourvu de nocivité pour le coton et les arachides et la 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide parce qu'il est dépourvu de nocivité pour le riz.

15

Les composés de l'invention sont utiles pour la lutte générale contre les mauvaises herbes ou comme herbicides sélectifs. Les applications en surface en pré-émergence sont les plus utiles mais des traitements par incorporation avant plantation ou des traitements en post-émergence sont parfois préférables. Ils assurent la destruction de nombreuses mauvaises herbes avec une excellente sélectivité dans des cultures telles que le soja, le blé, le riz, le maïs, la canne à sucre et le coton. On obtient une destruction générale des herbes sur les terrains industriels et similaires avec des doses de 5 à 30 kg/ha. Les composés sont très avantageusement appliqués aux cultures en pré-émergence, à des doses de 0,12 à 4 kg/ha, selon la culture dont il s'agit, les herbes à détruire, le sol et les conditions ambiantes et l'agent chimique particulier qu'on utilise. Dans certaines conditions, par exemple en cas d'absence de pluie pendant un temps prolongé après l'application, il est avantageux d'introduire légèrement ces composés dans le sol. Des membres choisis de cette classe de composés ont une activité en post-émergence et on peut les utiliser à raison de 1 à 10 kg/ha pour la lutte contre les mauvaises herbes après émergence, si on les applique pendant que les herbes à détruire sont jeunes, de préférence au stade de développement à deux feuilles. On peut appliquer simultanément deux ou plusieurs composés de

20

25

30

35

l'invention.

Les herbes que l'on peut détruire comprennent, mais de façon non limitative, *Digitaria* spp., *Echinochloa crusgalli*, *Echinochloa colonum*, *Setaria* spp., *Panicum capillare*, *Eleusine indica*, *Amaranthus* spp. *Brassica* spp., *Rumex crispus*, *Sorghum halepense* dès l'état de semence, *Bromus secalinus*, *Bromus tectorum* et *Alopecurus myosuroides*.

Il est parfois avantageux d'associer un composé de l'invention à un autre herbicide afin d'élargir le spectre des herbes détruites ou d'augmenter l'effet résiduel sur les terrains industriels ou de réduire au minimum les risques de dommage aux cultures en cours ou ultérieures. L'association exacte qui est la plus avantageuse à utiliser dépend des herbes à détruire, des conditions ambiantes ou, en agriculture, de la culture effectuée. Toutefois, le praticien moyen pourra facilement choisir l'association appropriée. L'utilisation de ces herbicides en association avec ceux de l'invention améliore la destruction d'une large variété d'herbes à feuilles larges, comme *Ambrosia* spp., *Chenopodium album*, *Ipomea* spp., *Cassia obtusifolia*, *Polygonum* spp., *Hibiscus trionum*, *Xanthium* spp. et *Abutilon theophrasti*, ainsi que des graminées de nombreux types.

On peut utiliser ces composés en association avec d'autres herbicides comme le linuron ("Lorox"), l'atrazine ("Aatrex"), l'amiben, le 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique), le molinate ("Ordram"), le propanil ("Stam" ou "Rogue") et la 3-(p-cuményle)-1,1-diméthylurée. Des associations de ce type élargissent le spectre d'herbes détruites et diminuent la dose de chaque herbicide à utiliser, diminuant ainsi les risques de dommage aux cultures et la persistance des agents chimiques plus longtemps qu'il n'est nécessaire pour assurer la destruction des mauvaises herbes.

La préparation d'halogénobenzènesulfonamides, de cyanobenzènesulfonamides, de nitrobenzènesulfonamides, de trifluorométhylbenzènesulfonamides et de cyanométhylbenzènesulfonamides typiques est illustrée par les exemples suivants dans lesquels toutes les indications de parties, de proportions et de pourcentages s'entendent en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

Chlorure de 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonyle

Dans un ballon d'un litre contenant 80 parties de 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène dans 320 parties de tétrachlorure de carbone, on ajoute en l'espace de 15 minutes 154 parties d'acide chlorosulfonique. Après avoir agité 30 minutes de plus, on verse le mélange sur 1000 parties de glace. On sépare la couche organique, on la lave avec 200 parties d'eau, puis on la sèche sur du sulfate de magnésium. En éliminant le solvant sous pression réduite, on obtient 105 parties de chlorure de 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonyle que l'on peut recristalliser dans du n-hexane, point de fusion 80-83°C.

On peut préparer le 1,4-diisopropyl-2-iodobenzène par le procédé de H. Suzuki et al., Bull. Chem. Soc. (Japon), 39, 128 (1966); Org. Syn., 51, 94 (1971). On peut préparer le 2-fluoro-1,4-diisopropylbenzène par échange d'halogène avec le composé iodé en le chauffant avec un grand excès de fluorure de potassium dans du diméthylformamide au reflux pendant 6 heures.

De façon similaire, on peut préparer des chlorures de dialcoyldihalogénobenzènesulfonyle par des substitutions appropriées dans l'exemple ci-dessus.

EXEMPLE 2

Chlorure de 3-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonyle

On secoue à 150°C pendant 6 heures un autoclave fermé dans lequel on a introduit 288 parties de chlorure de 2,5-diisopropylbenzènesulfonyle, 5 parties de pentachlorure d'antimoine, 600 parties de tétrachlorure de carbone et 36 parties de chlore. On lave la solution avec du bisulfite de sodium et de l'eau. On sèche la solution lavée et on distille le solvant sous pression réduite. On peut recristalliser le résidu brut par un solvant approprié pour obtenir le chlorure de 3-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonyle.

On peut préparer de façon similaire des chlorures de dialcoyldihalogénobenzènesulfonyle et de dialcoyltrihalogénobenzènesulfonyle à partir de chlorures de dialcoylhalogénobenzènesulfonyle et de dialcoyldihalogénobenzènesulfonyle par substitution appropriée dans le procédé ci-dessus. Lorsqu'on obtient des mélanges d'isomères, on peut séparer ceux-ci par chromatographies ou cristallisation fractionnée.

EXEMPLE 34-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

Dans un ballon d'un litre contenant 90 parties d'ammoniaque concentrée et 150 parties d'éther, on ajoute en l'espace
5 de 3 heures 105 parties de chlorure de 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonyle dans 180 parties d'éther. Après avoir agité
2 heures de plus, on neutralise l'excès d'ammoniac en ajoutant
du HCl à 10%. On lave la couche organique à deux reprises avec
200 parties de chlorure de sodium saturé et on la sèche sur
10 du sulfate de sodium. En éliminant le solvant, on obtient 92
parties de 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide que l'on
peut recristalliser dans du 1-chlorobutane, point de fusion
145-152°C.

On peut préparer des N-alcoylbenzènesulfonamides et
15 des N,N-dialcoylbenzènesulfonamides en remplaçant l'ammoniac
par des alcoylamines ou des dialcoylamines dans l'exemple ci-
dessus.

On peut préparer les dialcoylhalogénobenzènesulfonamides, dialcoyldihalogénobenzènesulfonamides et dialcoyltrihalo-
20 génobenzènesulfonamides ci-après à partir des dialcoylbenzènes,
dialcoylhalogénobenzènes et dialcoyldihalogénobenzènes mention-
nés par les procédés décrits dans les exemples ci-dessus. Lors-
qu'il se forme des mélanges d'isomères, on sépare les isomères
par chromatographie ou cristallisation fractionnée.

25

30

35

TABLEAU 1

| <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|---|---|
| 4-tert-butyléthylbenzène | 5-tert-butyl-3-chloro-2-éthylbenzène-sulfonamide |
| 4-tert-butylisopropylbenzène | 5-tert-butyl-3-chloro-2-isopropylbenzène-sulfonamide |
| 4-tert-butylisobutylbenzène | 5-tert-butyl-2-isobutyl-3-chloro-N,N-diméthylbenzènesulfonamide |
| 4-tert-butyl-sec-butylbenzène | 5-tert-butyl-2-sec-butyl-3-chloro-N-méthylbenzènesulfonamide |
| 4-isopropyl-n-propylbenzène | 3-chloro-5-isopropyl-2-n-propyl-N-éthylbenzènesulfonamide |
| 4-(1,1-diméthylpropyl)isopropylbenzène | 3-chloro-5-(1,1-diméthylpropyl)-2-isopropylbenzènesulfonamide |
| 1,4-di-sec-butylbenzène | 3-chloro-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide |
| 4-sec-butyl-n-propylbenzène | 5-sec-butyl-3-chloro-2-n-propylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène | N-allyl-4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Pf 76-79°C |
| 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène | 4-bromo-N-éthyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Pf 160-162°C |
| 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène | 4-bromo-N-cyclopropyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Pf 138-140°C |
| 4-(1,1,2,2-tétraméthylpropyl)éthylbenzène | 4-chloro-5-éthyl-2-(1,1,2,2-tétraméthylpropyl)-benzènesulfonamide |
| 2-bromo-1,4-diisobutylbenzène | 4-bromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide, Pf 108-112°C |
| 2-chloro-1,4-diisopropylbenzène | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Pf 141-146,5°C |

TABLEAU 1 (suite)

| | |
|--------------------------------------|---|
| 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène | 4-bromo-2,5-diisopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide, Pf 186-189°C |
| 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène | 4-bromo-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide, Pf 111-114°C |
| 2-fluoro-1,4-diisopropylbenzène | 4-fluoro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 4-bromo-1,3-diisopropylbenzène | 5-bromo-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-1,3-diisopropylbenzène | 3-bromo-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-bromo-4-isobutylisopropylbenzène | 4-bromo-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide Pf 136-139°C |
| 5-bromo-1,3-diisopropylbenzène | 4-bromo-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 2,5-dibromo-1,4-diisopropylbenzène | 2,5-dibromo-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 4,6-dibromo-1,3-diisopropylbenzène | 3,5-dibromo-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 2,4-dibromo-1,3-diisopropylbenzène | 3,5-dibromo-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-1,4-di-n-propylbenzène | 4-bromo-2,5-di-n-propylbenzènesulfonamide, Pf 124-126,5°C |
| 2,5-dichloro-1,4-diisopropylbenzène | 3,6-diisopropyl-2,4,5-trichlorobenzènesulfonamide |
| 2-bromo-1,4-diéthylbenzène | 4-bromo-2,5-diéthylbenzènesulfonamide, Pf 175-178°C |
| 2-bromo-1,4-diéthylbenzène | 4-bromo-2,5-diéthyl-N-méthylbenzènesulfonamide, Pf 78-82°C |
| 2-bromo-1,4-diéthylbenzène | 4-bromo-2,5-diéthyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide, P _{éb} 131°C (0,08 mm de Hg) |
| 2-bromo-1,4-di-sec-butylbenzène | 4-bromo-2,5-di-sec-butyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-4-sec-butyl-isopropylbenzène | 4-bromo-2-sec-butyl-5-isopropylbenzènesulfonamide P _{éb} 195°C (0,3 mm de Hg) |
| 2-bromo-sec-butyl-4-isopropylbenzène | 4-bromo-5-sec-butyl-2-isopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide |

TABLEAU 1 (suite)

| | |
|--|---|
| 2-bromo-1-éthyl-4-isopropylbenzène | 4-bromo-5-éthyl-2-isopropyl-N-éthylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-4-sec-butyl- \bar{n} -propylbenzène | 4-bromo-2-sec-butyl-5- \bar{n} -propyl-N-allylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-1-isobutyl-4(1,2-diméthylpropyl)-benzène | 4-bromo-5-isobutyl-2-(1,2-diméthylpropyl)-N- \bar{n} -propylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-1-isopropyl-4-(1,1,2-triméthylpropyl)benzène | 4-bromo-5-isopropyl-2-(1,1,2-triméthylpropyl)-N,N-di- \bar{n} -propylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo-4-sec-butyl-1-isopropylbenzène | 4-bromo-2-sec-butyl-5-isopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide, Pf 134-136°C |
| 2-bromo-4-sec-butyl-1-isopropylbenzène | 4-bromo-2-sec-butyl-N,N-diméthyl-5-isopropylbenzènesulfonamide, Pf 78-83°C |
| 4-bromo-1-sec-butyl-3-isopropylbenzène | 5-bromo-2-sec-butyl-4-isopropyl-N-propargylbenzènesulfonamide |
| 4-bromo-3-sec-butyl-1-isopropylbenzène | 5-bromo-4-sec-butyl-2-isopropyl-N,N-diéthylbenzènesulfonamide |
| 4-bromo-sec-butyl-3-isobutylbenzène | 5-bromo-4-isobutyl-2-sec-butylbenzènesulfonamide |
| 4-bromo-(1,2-diméthylpropyl)-3-éthylbenzène | 5-bromo-2-(1,2-diméthylpropyl)-4-éthyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide |
| 2-bromo- \bar{n} -propyl-4-(1,2,2-triméthylpropyl)-benzène | 5-bromo-4- \bar{n} -propyl-2-(1,2,2-triméthylpropyl)-N-méthylbenzènesulfonamide |
| 2-chloro-1,4-diisopropylbenzène | 4-chloro-N,N-diallyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Péb 147-152°C (0,13 mm de Hg) |
| 2-chloro-1,4-diisopropylbenzène | 4-chloro-N,N-diéthyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Péb 126-131°C (0,12 mm de Hg) |
| 2-chloro-1,4-diisopropylbenzène | 4-chloro-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide, Pf 101-104°C |
| 2-chloro-1,4-diisopropylbenzène | 4-chloro-2,5-diisopropyl-N,N-dipropylbenzènesulfonamide |

TABIEAU 1 (suite)

| | |
|---------------------------------|---|
| 1,4-diisopropyl-2-iodobenzène | 2,5-diisopropyl-4-iodobenzènesulfonamide, Pf 160-164°C |
| 2-bromo-1,4-di-sec-butylbenzène | 4-bromo-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide, Pf 116-124°C |
| 2-bromo-1,4-diisopropylbenzène | 4-bromo-N,N-diallyl-2,5-diisopropylbenzène- sulfonamide, Péb 143°C (0,05 mm de Hg) |

EXEMPLE 44-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

On chauffe entre 190 et 200°C pendant 2 heures un ballon d'un litre contenant 92 parties de 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, 30 parties de cyanure cuivreux et 250 parties de N-méthylpyrrolidone. On refroidit le mélange à 100°C, puis on le verse dans 1000 parties d'eau. On filtre la matière précipitée. On la chauffe pendant 2 heures au voisinage du reflux avec 1000 parties d'eau et 30 parties de cyanure de sodium. On refroidit le mélange et on filtre le précipité pour obtenir 60 parties de 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide. On peut recristalliser le solide par du méthanol et il a alors un point de fusion de 200-202°C.

EXEMPLE 5

15 5-bromo-2-cyano-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide et 5-cyano-2-bromo-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide

On chauffe à 200°C pendant 2 heures un ballon d'un litre contenant 38 parties de 2,5-dibromo-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide, 9 parties de cyanure cuivreux et 125 parties de N-méthylpyrrolidone. On refroidit le mélange à 100°C puis on le verse dans 500 parties d'eau. On filtre la matière précipitée puis on la chauffe pendant 2 heures au voisinage du reflux avec 500 parties d'eau et 15 parties de cyanure de sodium. On refroidit le mélange et on filtre le précipité pour obtenir un mélange de 5-bromo-2-cyano-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide et de 5-cyano-2-bromo-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide. On sépare le mélange par chromatographie, puis on purifie par cristallisation les composés individuels.

Par substitution appropriée, on peut préparer les cyanodialcoylbenzènesulfonamides, les cyanodialcoylhalogénobenzènesulfonamides et les cyanodialcoyldihalogénobenzènesulfonamides suivants.

TABEAU 2

4-cyano-2,5-di-n-propylbenzènesulfonamide, Pf 104-106,5°C
35 4-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide, Pét 190°C (0,06 mm de Hg)
4-cyano-2,5-di-sec-butyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide,
Péb 198°C (0,15 mm de Hg)

- 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide,
Pf 160-163°C
- 4-cyano-5-éthyl-2-isopropyl-N-éthylbenzènesulfonamide
- 2-sec-butyl-4-cyano-5-n-propyl-N-allylbenzènesulfonamide
- 5 4-cyano-2,5-diisopropyl-N,N-dipropylbenzènesulfonamide
- 5-isobutyl-4-cyano-2-(1,2-diméthylpropyl)-N-n-propylbenzène-
sulfonamide
- 4-cyano-5-isopropyl-2-(1,1,2-triméthylpropyl)-N,N-di-n-propyl-
benzènesulfonamide
- 10 2-sec-butyl-5-cyano-4-isopropyl-N-propargylbenzènesulfonamide
- 4-sec-butyl-5-cyano-2-isopropyl-N,N-diéthylbenzènesulfonamide
- 4-isobutyl-2-sec-butyl-5-cyanobenzènesulfonamide
- 5-cyano-2-(1,2-diméthylpropyl)-4-éthyl-N,N-diméthylbenzène-
sulfonamide
- 15 5-cyano-4-n-propyl-2-(1,2,2-triméthylpropyl)-N-méthylbenzène-
sulfonamide
- 5-tert-butyl-3-cyano-2-éthylbenzènesulfonamide
- 5-tert-butyl-3-cyano-2-isopropylbenzènesulfonamide
- 5-tert-butyl-2-isobutyl-3-cyano-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
- 4-cyano-N,N-diallyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide,
Péb 147°C (0,07 mm de Hg)
- 20 4-cyano-N,N-diéthyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Pf 91-94°C
- 4-cyano-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide,
Pf 138-144°C
- 4-cyano-5-éthyl-2-(1,1,2,2-tétraméthylpropyl)benzènesulfonamide
- 5-tert-butyl-2-sec-butyl-3-cyanobenzènesulfonamide
- 25 3-cyano-5-isopropyl-2-n-propyl-N-éthylbenzènesulfonamide
- 3-cyano-5-(1,1-diméthylpropyl)-2-isopropylbenzènesulfonamide
- 3-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide
- 5-sec-butyl-3-cyano-2-n-propylbenzènesulfonamide
- 3-cyano-2-éthyl-5-(1,2,2-triméthylpropyl)benzènesulfonamide
- 30 4-cyano-1,3-diisobutylbenzènesulfonamide
- 4-cyano-1,3-diisopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide
- 4-cyano-1,3-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
- 5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
- 3-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
- 35 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide, Pf 111-114°C
- 4-cyano-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide
- 2-bromo-5-cyano-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide
- 2-bromo-4-cyano-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide
- 3-bromo-5-cyano-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide

- 3-bromo-5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
5-bromo-3-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
3-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
3-cyano-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide
5 4-cyano-3,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
3-bromo-6-chloro-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
6-bromo-3-chloro-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
3-bromo-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
3-chloro-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
10 3-bromo-4-cyano-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
3-chloro-4-cyano-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
2-sec-butyl-4-cyano-N,N-diméthyl-5-isopropylbenzènesulfonamide,
Péb 152°C (0,35 mm de Hg)
4-cyano-2,5-diéthyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide, Péb 142°C
(0,1 mm de Hg)
15 4-cyano-2,5-diisopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide, Pf 209-211°C
4-cyano-2,5-diisopropyl-N-éthylbenzènesulfonamide, Pf 176-179°C
4-cyano-2,5-diéthylbenzènesulfonamide, Pf 191-193°C
4-cyano-2,5-diéthyl-N-méthylbenzènesulfonamide, Pf 86-88°C
N-allyl-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Péb 184°C
20 (0,15 mm de Hg)

EXEMPLE 6

Chlorure de 2,6-diisopropylbenzènesulfonyle

- Dans de l'acide acétique entre 0 et 5°C, on diazote.
25 1 équivalent de 2,6-diisopropylaniline avec 1,1 équivalent de
nitrite de sodium et 1,1 équivalent d'acide chlorhydrique. On
ajoute cette solution goutte à goutte, avec agitation, à une
solution d'acide acétique contenant 1 équivalent de chlorure
cuivreux et un excès d'anhydride sulfureux à 10°C. Lorsque l'ad-
30 dition est achevée et que le dégagement d'azote cesse, on verse
le mélange dans de l'eau glacée et on extrait le produit huileux
par de l'éther. On lave la couche organique à l'eau et on la
sèche sur du sulfate de sodium. En éliminant le solvant, on
obtient du chlorure de 2,6-diisopropylbenzènesulfonyle que l'on
35 peut purifier par distillation.

Par substitution appropriée dans le procédé ci-dessus,
on peut obtenir les chlorures de benzènesulfonyle suivants.

TABIEAU 3

| <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|--|---|
| 4-bromo-2,5-diisopropyl-3-nitroaniline | Chlorure de 4-bromo-2,5-diisopropyl-3-nitrobenzènesulfonyle |
| 4-bromo-2,5-diisobutyl-3-nitroaniline | chlorure de 4-bromo-2,5-diisobutyl-3-nitrobenzènesulfonyle |

En utilisant le procédé de l'exemple 6 pour préparer des chlorures de sulfonyle à partir d'anilines puis en faisant réagir les chlorures de sulfonyle sur diverses amines ou sur l'ammoniac, on prépare les 2,5-dialcoyl-4-nitrobenzènesulfonami-

5 des suivants :

TABLEAU 4

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|--|--|
| | 2,5-diisopropyl-4-nitroaniline | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzène-sulfonamide, Pf 190-194°C (déc.) |
| 10 | 2,5-diisopropyl-4-nitroaniline | 2,5-diisopropyl-N,N-diméthyl-4-nitrobenzènesulfonamide, Pf 148-151°C |
| | 2,5-diisopropyl-4-nitroaniline | N,N-diallyl-2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide |
| | 2-isopropyl-5-(1,1,2-triméthylpropyl)-4-nitroaniline | 2-isopropyl-5-(1,1,2-triméthylpropyl)-4-nitrobenzènesulfonamide |
| 15 | 2-éthyl-5-isopropyl-4-nitroaniline | 2-éthyl-5-isopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide |

EXEMPLE 7

3,4-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

20 On prépare le 3-amino-4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide par des procédés généraux connus (L.F. Fieser et M. Fieser, Reinhold Publishing Corps., New York, 3ème édition, 1956, pages 599 à 602) à partir de la 2,5-diisopropylaniline en acylant celle-ci pour obtenir le 2,5-diisopropylacétanilide, 25 en bromant pour obtenir le 4-bromo-2,5-diisopropylacétanilide, en hydrolysant pour obtenir la 4-bromo-2,5-diisopropylaniline, en nitrant pour obtenir la 4-bromo-2,5-diisopropyl-3-nitroaniline, en diazotant en présence de chlorure cuivreux et d'anhydride sulfureux pour obtenir le 4-bromo-2,5-diisopropyl-3-nitrobenzènesulfonamide (procédé de l'exemple 6) et en réduisant celui-ci.

30 On diazote à 5°C dans de l'acide acétique le 3-amino-4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide avec 1,1 équivalent de nitrite de sodium et 1,1 équivalent d'acide bromhydrique. On ajoute par portions le mélange de composé de diazonium dans 35 un ballon contenant 2 équivalents de bromure cuivreux et d'acide bromhydrique dans 25 parties d'eau au reflux. Quand le dégagement d'azote cesse, on refroidit le mélange réactionnel, on filtre le produit qui se solidifie et on le lave à l'eau. On peut encore purifier le produit en le recristallisant dans un

mélange d'éthanol et d'eau.

Si l'on remplace l'acide bromhydrique par de l'acide chlorhydrique et le cyanure cuivreux par du bromure cuivreux, on peut convertir le 3-amino-4-bromo-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide en 4-bromo-3-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide.

Par substitution appropriée dans le procédé ci-dessus, on obtient les cyanobenzènesulfonamides et les halogénobenzènesulfonamides suivants :

TABLEAU 5

| <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|--|--|
| 3-amino-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 3-cyano-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4,6-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 3-cyano-4,6-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-bromo-3-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 4-bromo-3-cyano-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 2,5-diisopropyl-3,4,6-tribromobenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-6-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 6-chloro-3,4-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 3-chloro-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4,6-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 2,5-diisobutyl-3,4,6-tribromobenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-6-chloro-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 6-chloro-3,4-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4,6-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 3-chloro-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 3,4-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 4-bromo-3-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 3,4-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide |
| 3-amino-4-bromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide | 4-bromo-3-chloro-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide |

EXEMPLE 8Partie A4-carboxy-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

- On chauffe au reflux pendant 24 heures 20 parties de
5 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide avec 50 parties de
potasse et 400 parties d'éthylèneglycol sous azote. On dilue
le mélange réactionnel refroidi avec 600 parties d'eau et on
l'acidifie par de l'acide chlorhydrique. On filtre le produit
précipité et on le lave à l'eau. Le séchage donne 17 parties de
10 4-carboxy-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, point de fusion
225-231°C.

Partie B4-hydroxyméthyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

- On ajoute goutte à goutte 60 parties de 4-carboxy-
15 2,5-diisopropylbenzènesulfonamide dans 250 parties d'éther et
350 parties de tétrahydrofurane à 24 parties d'hydrure de li-
thium et d'aluminium dans 500 parties d'éther à un débit qui
donne un reflux doux de l'éther. On chauffe ensuite les réactifs
au reflux pendant 16 heures. On ajoute alors goutte à goutte de
20 l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que les sels minéraux
précipitent. On filtre le mélange et on le sèche sur du sulfate
de sodium. Après filtration et élimination du solvant, il reste
41 parties de 4-hydroxyméthyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
qui a un point de fusion de 185-189°C.

Partie C

25 4-bromométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

- A 26 parties de 4-hydroxyméthyl-2,5-diisopropylbenzène-
sulfonamide dissous dans 100 parties de chloroforme chauffé
juste en dessous du reflux, on ajoute pendant 1 heure de l'acide
30 bromhydrique en un courant lent. On lave la phase organique
avec du bicarbonate de sodium aqueux, on la sèche sur du sul-
fate de magnésium et on la concentre sous vide pour obtenir du
4-bromométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide.

Partie D

35 4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

- A 32 parties de 4-bromométhyl-2,5-diisopropylbenzène-
sulfonamide dans 100 parties de sulfoxyde de diméthyle, on ajoute
10 parties de cyanure de sodium. On chauffe entre 65 et 70°C
pendant 30 minutes, puis on verse le mélange dans de l'eau

glacée pour obtenir du 4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide. On effectue la purification par recristallisation ou par chromatographie sur du "Florisil", du gel de silice, de l'alumine, etc., mais le produit réactionnel relativement pur
 5 est utile dans les compositions et procédés de l'invention sans purification.

On prépare les cyanométhyl-dialcoylbenzènesulfonamides, les cyanométhylhalogénodialcoylbenzènesulfonamides et les cyanométhyl-dialcoyl-N,N-dialcoyl-(ou N-alcoyl)-benzènesulfonamides
 10 suivants à partir des cyanodialcoylbenzènesulfonamides correspondants par substitution appropriée dans la suite de modes opératoires ci-dessus. Lorsqu'on obtient des mélanges d'isomères, on peut les séparer par chromatographie sur du "Florisil", du gel de silice, de l'alumine, etc. ou par cristallisation fraction-
 15 née mais les mélanges eux-mêmes sont utiles dans les compositions et procédés de l'invention.

TABEAU 6

- 4-cyanométhyl-2,5-di-n-propylbenzènesulfonamide
- 2,5-di-sec-butyl-4-cyanométhyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
- 20 2-sec-butyl-4-cyanométhyl-5-isopropylbenzènesulfonamide
- 5-sec-butyl-4-cyanométhyl-2-isopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide
- 4-cyanométhyl-5-éthyl-2-isopropyl-N-éthylbenzènesulfonamide
- 2-sec-butyl-4-cyanométhyl-5-n-propyl-N-allylbenzènesulfonamide
- 5-isobutyl-4-cyanométhyl-2-(1,2-diméthylpropyl)-N-n-propylbenzènesulfonamide
- 25 4-cyanométhyl-5-isopropyl-2-(1,1,2-triméthylpropyl)-N,N-di-n-propylbenzènesulfonamide
- 4-cyanométhyl-5-n-propyl-2-(1,2,2-triméthylpropyl)-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
- 2-sec-butyl-5-cyanométhyl-4-isopropyl-N-propargylbenzènesulfonamide
- 30 4-sec-butyl-5-cyanométhyl-2-isopropyl-N,N-diéthylbenzènesulfonamide
- 4-isobutyl-2-sec-butyl-5-cyanométhylbenzènesulfonamide
- 5-cyanométhyl-2-(1,2-diméthylpropyl)-4-éthyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
- 5-cyanométhyl-4-n-propyl-2-(1,2,2-triméthylpropyl)-N-méthylbenzènesulfonamide
- 35 5-tert-butyl-3-cyanométhyl-2-éthylbenzènesulfonamide
- 5-tert-butyl-3-cyanométhyl-2-isopropylbenzènesulfonamide
- 5-tert-butyl-2-isobutyl-3-cyanométhyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
- 5-tert-butyl-2-sec-butyl-3-cyanométhylbenzènesulfonamide

TABIEAU 6 (suite)

- 3-cyanométhyl-5-isopropyl-2-n-propyl-N-éthylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-5-(1,1-diméthylpropyl)-2-isopropylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide
 5 5-sec-butyl-3-cyanométhyl-2-n-propylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-2-éthyl-5-(1,2,2-triméthylpropyl)benzènesulfonamide
 5-cyanométhyl-1,4-diisobutylbenzènesulfonamide
 5-cyanométhyl-1,4-diisopropyl-N-méthylbenzènesulfonamide
 5-cyanométhyl-1,4-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide
 10 5-cyanométhyl-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
 4-cyanométhyl-3-isobutyl-6-isopropylbenzènesulfonamide
 4-cyanométhyl-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide
 2-bromo-5-cyanométhyl-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide
 15 2-bromo-4-cyanométhyl-3,6-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-bromo-5-cyanométhyl-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-bromo-5-cyanométhyl-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
 5-bromo-3-cyanométhyl-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 20 3-cyanométhyl-2,6-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-4,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-bromo-6-chloro-4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 6-bromo-3-chloro-4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-cyanométhyl-4,6-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
 25 3-bromo-6-chloro-4-cyanométhyl-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
 6-bromo-3-chloro-4-cyanométhyl-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
 4-bromo-3-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 4-bromo-3-cyanométhyl-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
 3-bromo-4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 30 3-chloro-4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 3-bromo-4-cyanométhyl-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
 3-chloro-4-cyanométhyl-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide
 4-cyanométhyl-3,6-dibromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide
 4-cyanométhyl-3,6-dibromo-2,5-diisobutylbenzènesulfonamide

35

EXEMPLE 9Chlorure de 5-tert-butyl-2-éthyl-3-nitrobenzènesulfonyle

On ajoute, en l'espace d'une demi-heure, 52 parties
 de chlorure de 5-tert-butyl-2-éthylbenzènesulfonyle à 190 par-

ties d'acide nitrique fumant et 25 parties d'acide sulfurique entre 0 et 10°C. On agite les réactifs pendant 2 heures entre 0 et 10°C puis pendant 2 heures à 25°C. On verse alors le mélange réactionnel sur de la glace. On extrait le produit par du dichlorure de méthylène, on le lave à l'eau, puis on le sèche sur du sulfate de magnésium. En éliminant le solvant, on obtient 51 parties du chlorure de sulfonyle qui est assez pur pour servir à la préparation de sulfonamides.

En utilisant ce procédé de préparation de chlorures de nitrobenzènesulfonyle, on peut préparer les nitrobenzènesulfonamides correspondants en utilisant les procédés mentionnés précédemment pour la préparation de sulfonamides à partir de chlorures de sulfonyle. Dans les cas où l'on obtient un mélange de chlorures de sulfonyle isomères, on convertit le mélange en un mélange de sulfonamides que l'on peut utiliser sous forme de mélange ou chromatographier sur de l'alumine ou du gel de silice pour obtenir les isomères sulfonamides purs.

TABLEAU 7

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|--|--|
| 20 | Chlorure de 2,5-diisobutylbenzènesulfonyle | 2,5-diisobutyl-3-nitrobenzènesulfonamide |
| | Chlorure de 2,5-dipropylbenzènesulfonyle | 3-nitro-2,5-dipropylbenzènesulfonamide |
| | Chlorure de 2,5-dipropylbenzènesulfonyle | N,N-dialkyl-3-nitro-2,5-dipropylbenzènesulfonamide |

25

EXEMPLE 10Partie AFluorure de 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonyle

Dans une bombe doublée de "Hastelloy", on chauffe à 100°C pendant 2 heures, à 130°C pendant 3 heures et à 145°C pendant 5 heures 10 parties de 4-carboxy-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, 30 parties de tétrafluorure de soufre et 12 parties d'acide fluorhydrique. Après refroidissement, on dissout le produit brut dans du dichlorure de méthylène, on le traite par le fluorure de sodium, puis on filtre. En éliminant le solvant, on obtient 9,5 parties de fluorure de 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonyle que l'on peut purifier par sublimation sous vide et qui présente alors un point de fusion de 140-146°C.

Partie B2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide

On chauffe à 100°C pendant 4 heures dans une bombe doublée de "Hastelloy" un mélange de 25 parties d'ammoniac et de 7 parties de fluorure de 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonyl. Après élimination de l'ammoniac, on agite le produit brut avec de l'eau, on le filtre et on le sèche. On obtient le produit pur, point de fusion 171-174°C, après sublimation sous vide.

En partant de cyanobenzènesulfonamides, on peut préparer selon l'exemple ci-dessus les trifluorométhylbenzènesulfonamides suivants. On peut remplacer l'ammoniac par diverses amines dans la partie B.

TABLEAU 8

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|--|---|
| 15 | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide | 2,5-diisopropyl-N-propyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| | 4-cyano-2,5-dipropylbenzène-sulfonamide | 2,5-dipropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| 20 | 4-cyano-2-éthyl-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-éthyl-5-isopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N,N-diallyl-2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| | 5-cyano-2,4-diisopropylbenzène-sulfonamide | 2,4-diisopropyl-5-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| 25 | 3-cyano-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide | 2,5-diisopropyl-3-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| | 3-bromo-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 3-bromo-2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |
| | 3-chloro-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 3-chloro-2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |

30

EXEMPLE 11N-(4-cyano-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide de méthyle

A un mélange agité mécaniquement comprenant 27 parties de 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide et 22 parties d'orthoformiate de triméthyle, on ajoute une trace d'acide p-toluènesulfonique. On chauffe le mélange au reflux pendant 4 heures. On filtre, on évapore le filtrat jusqu'à siccité sous vide et on recristallise le solide obtenu dans du méthanol pour obtenir le produit du titre, point de fusion 130-132°C.

On prépare les esters suivants de l'acide formimidique

ou acétimidique à partir des benzènesulfonamides citées et d'un ester qui peut être l'orthoformiate ou l'orthoacétate de triméthyle ou de triéthyle, par le procédé de l'exemple ci-dessus.

TABLEAU 9

| 5 | Matière de départ | Produit |
|----|---|--|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzène sulfonamide | N-(4-cyano-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide d'éthyle, Pf 111-113°C |
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-N-(1-méthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 10 | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzène sulfonamide | 4-cyano-N-(1-éthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, Pf 102-105°C |
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(4-chloro-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide de méthyle, Pf 81-83°C |
| 15 | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(4-chloro-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide d'éthyle, Pf 76-78°C |
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-N-(1-méthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-N-(1-éthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 20 | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(4-bromo-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide de méthyle |
| | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(4-bromo-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide d'éthyle |
| | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-bromo-N-(1-méthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 25 | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-bromo-N-(1-éthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | N-(4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropyl-N-(1-méthoxyéthylidène)benzènesulfonamide |
| 30 | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | N-(4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropyl-N-(1-méthoxyéthylidène)benzènesulfonamide |
| 35 | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | N-(4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylphénylsulfonyl)formimide d'éthyle |
| | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide | N-(2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |

TABLEAU 9 (suite)

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|---|--|
| | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropyl-N-(1-méthoxyéthylidène)benzènesulfonamide |
| 5 | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide | N-(2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide | N-(2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylphénylsulfonyl)formimide d'éthyle |
| 10 | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropyl-N-(1-méthoxyéthylidène)benzènesulfonamide |
| | 4-chloro-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide | N-(4-chloro-2,5-di-sec-butylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 4-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide | N-(4-cyano-2,5-di-sec-butylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| 15 | 5-chloro-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(5-chloro-2,4-diisopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(5-cyano-2,4-diisopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-(4-cyanométhyl-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| 20 | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide | N-(2,5-diisopropyl-4-nitrophénylsulfonyl)formimide de méthyle |
| | 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide | N-(2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylphénylsulfonyl)formimide de méthyle |

EXEMPLE 12N-acétyl-4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide

- 25 On chauffe au voisinage du reflux pendant 6 heures un mélange agité mécaniquement de 8 parties de 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide et de 50 parties d'anhydride acétique. On concentre le mélange sous vide pour obtenir un solide que l'on recristallise par un mélange d'éthanol et d'eau et qui
- 30 présente alors un point de fusion de 170-173°C.

On prépare les N-acylsulfonamides suivants à partir des benzènesulfonamides cités et des anhydrides correspondants, par le procédé de l'exemple ci-dessus.

TABLEAU 10

| 35 | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|--|---|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-2,5-diisopropyl-N-propionylbenzènesulfonamide |
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-acétyl-4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |

TABLEAU 10 (suite)

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|--|--|
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-2,5-diisopropyl-N-formylbenzènesulfonamide |
| 5 | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | N-acétyl-4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide |
| | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide | N-acétyl-2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide |
| | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide | N-acétyl-2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide |
| 10 | 4-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide | N-acétyl-4-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide |
| | 5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide | N-acétyl-5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide |
| | 4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | N-acétyl-4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide |
| 15 | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide | N-acétyl-2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide |
| | 2,5-diisopropyl-4-trifluorobenzènesulfonamide | N-acétyl-2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide |

EXEMPLE 13

20 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de potassium

A un mélange agité mécaniquement de 6 parties de potasse et de 100 parties d'eau, on ajoute 14 parties de 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide. On chauffe le mélange jusqu'à ce que la majeure partie de la matière solide soit en solution.

25 On filtre le mélange, on le refroidit et on le concentre pour obtenir le sel de potassium. On sèche par chauffage sous vide et le point de fusion est de 275-280°C.

On prépare les sels suivants à partir des benzènesulfonamides cités, en les traitant par l'hydroxyde métallique approprié suivant le procédé de l'exemple ci-dessus.

30

TABLEAU 11

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|--|---|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de sodium, Pf 295-300°C |
| 35 | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de lithium |
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de calcium |
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de potassium, Pf > 300°C |

TABLEAU 11 (suite)

| | <u>Matière de départ</u> | <u>Produit</u> |
|----|---|---|
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide de sodium, Pf > 275°C |
| 5 | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide de lithium |
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide de calcium |
| | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide de sodium, Pf > 250°C |
| 10 | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-bromo-2,5-diisopropylbenzène-sulfonamide de potassium |
| | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide de sodium |
| | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | 4-cyano-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide de potassium |
| 15 | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide de sodium |
| | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide | 4-chloro-5-isobutyl-2-isopropylbenzènesulfonamide de potassium |
| | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide de sodium |
| 20 | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-sec-butyl-4-cyano-5-isopropylbenzènesulfonamide de potassium |
| | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide de sodium |
| | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide | 2-sec-butyl-4-chloro-5-isopropylbenzènesulfonamide de potassium |
| 25 | 4-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide | 4-cyano-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide de potassium |
| | 4-chloro-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide | 4-chloro-2,5-di-sec-butylbenzènesulfonamide de sodium |
| | 5-chloro-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide | 5-chloro-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide de potassium |
| 30 | 5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide | 5-cyano-2,4-diisopropylbenzènesulfonamide de sodium |
| | 4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 4-cyanométhyl-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de sodium |
| | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide de sodium |
| 35 | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide | 2,5-diisopropyl-4-nitrobenzènesulfonamide de potassium |
| | 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide | 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide de sodium |

Compositions

- On peut préparer des compositions herbicides à partir des composés de formule (1) par des moyens usuels. Les compositions peuvent être des poudres mouillables ou hydrosolubles, des poudres à saupoudrer, des suspensions dans l'eau et/ou dans des solvants organiques, des solutions, des émulsions, des compositions très concentrées, des boulettes ou des granules. On peut mélanger dans une cuve d'autres herbicides avec les composés de formule (1) sous la forme de compositions finies ou bien on peut les associer pour donner des compositions uniques, pour des raisons de commodité. Les compositions comprendront des véhicules inertes et/ou des surfactifs qui servent de mouillants, d'émulsifiants et/ou d'agents dispersants. Les surfactifs anioniques ou non ioniques sont préférables; on peut trouver des listes de surfactifs appropriés dans "Detergents and Emulsifiers Annual" (1971) par John W. McCutcheon Inc.. Les compositions contiennent, en poids, environ 2 à 99% de composé(s) actif(s), jusqu'à 20% environ d'un surfactif, et/ou jusqu'à 98% environ de véhicule solide ou liquide inerte. Pour des poudres à saupoudrer ou des granules, on peut utiliser 1 à 25% de composé actif, pour des boulettes 5 à 50%, pour des solutions ou des suspensions 5 à 50%, pour des poudres mouillables 20 à 90%, pour une poudre hydrosoluble 20 à 95% et pour des compositions très concentrées 90 à 99%. Dans certains cas, on peut utiliser une quantité de surfactif atteignant 5 fois la quantité d'ingrédient actif, ce qui peut améliorer l'efficacité de celui-ci. Le plus avantageux est d'appliquer cette quantité de surfactif en la mélangeant au constituant actif dans une cuve.

- Des liquides organiques convenant à la préparation de solutions, de suspensions et de concentrés émulsifiables contenant les composés de formule (1) comprennent des alcools, des glycols, des éthers monoalcoyliques et dialcoyliques d'éthylèneglycol et de diéthylèneglycol, des cétones, des esters, des sulfamides, des amides, le tétrahydrofurane, des hydrocarbures paraffiniques, des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures halogénés. Le choix d'un liquide est dicté par la réactivité, la solubilité du composé actif à utiliser et par le fait que l'on désire une suspension ou une solution. On peut préparer les composés de formule (1) sous forme de

suspensions ou de solutions aqueuses selon que l'on utilise les sulfonamides ou leurs sels.

Des véhicules inertes solides convenant pour des poudres mouillables, des boulettes et des granules comprennent
5 des argiles naturelles, des silices fines synthétiques et d'autres matières communément employées à cet effet.

On peut trouver d'autres informations concernant la préparation de compositions herbicides dans le brevet des E.U.A. n° 3 235 357.

10 Quelques compositions herbicides préférées et des procédés selon l'invention sont illustrés par les exemples suivants dans lesquels toutes les parties et proportions et tous les pourcentages sont en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE A

| | | |
|----|---|-----|
| 15 | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 51% |
| | N-méthyl-N-olé-yltaurate de sodium | 3% |
| | ligninesulfonate de sodium | 2% |
| | silice synthétique | 44% |

On mélange les ingrédients ci-dessus, on les passe
20 au broyeur à marteaux jusqu'à ce qu'ils traversent un tamis de 0,25 mm d'ouverture de mailles, on les broie à l'air dans un broyeur à énergie de fluide, et on les mélange à nouveau.

On peut former de la même façon des compositions avec les composés suivants : le N-(4-cyano-2,5-diisopropylphényl-
25 sulfonyl)-formimide d'éthyle, le 3-chloro-2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide et le 2,5-diisobutyl-3-nitrobenzènesulfonamide.

On met en suspension 1 kg de la composition ci-dessus et 1 kg de linuron mouillable à 50% dans 200 litres d'eau et
30 on applique le tout, en pré-émergence, à 1 ha de soja planté dans un sol limoneux à Butlertown, Etats-Unis. En comparaison des résultats obtenus sur une parcelle témoin où l'on n'utilise pas d'herbicide, ce traitement détruit toutes les mauvaises herbes
35 dement.

EXEMPLE B

| | | |
|--|--|-----|
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 25% |
| | terre de diatomées | 63% |
| | cellulose méthylée | 1% |

sodiumsulfosuccinate de dioctyle 1%
silice synthétique 10%

On mélange les ingrédients ci-dessus, on les passe au broyeur à marteaux jusqu'à ce qu'ils traversent un tamis de 0,25 mm d'ouverture de mailles, et on mélange à nouveau.

On peut préparer des compositions de la même façon avec tous les composés de l'invention.

On met en suspension 4 kg de cette composition plus 1,25 kg d'atrazine formulée sous forme de poudre mouillable à 80% dans 250 litres d'eau et on applique le tout en pré-émergence à 1 ha de maïs planté dans un sol limoneux à Flanagan, Etats-Unis. Le traitement donne une excellente destruction d'un large spectre de plantes à feuilles larges et de graminées sans nuire au maïs qui donne ainsi un rendement élevé.

15

EXEMPLE C

4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide 25%
hexaoléate de polyoxyéthylène-sorbitol 5%
huile d'hydrocarbures hautement aliphatique 70%

On broie les ingrédients ensemble dans un broyeur à sable jusqu'à ce que les particules solides soient devenues inférieures à 5 microns environ. On peut appliquer la suspension assez épaisse ainsi obtenue soit directement, soit à l'état dilué par des huiles, soit émulsifiée dans de l'eau.

On émulsifie 4 kg de la composition ci-dessus dans 200 litres d'eau et on l'applique en pré-émergence à 1 ha de soja planté dans un sol limoneux sableux à Norfolk, Etats-Unis. Le traitement détruit un certain nombre de mauvaises herbes, particulièrement des graminées, et le soja, poussant sans concurrence, donne un excellent rendement.

30

EXEMPLE D

4-cyano-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide 4%
granules d'attapulgate (0,59 à 1,25 mm environ) 90%
diméthylformamide 6%

On prépare une solution à 40% de l'ingrédient actif dans du diméthylformamide en chauffant les deux matières avec agitation. On pulvérise alors cette solution sur les granules que l'on brasse dans un mélangeur. Les granules ainsi préparés conviennent à l'application sans élimination du solvant.

On distribue en pré-émergence 50 kg de ces granules

- sur 1 ha de coton planté dans un sol limoneux. On applique 1 kg de poudre mouillable à 80% de diuron sous forme d'une pulvérisation dans l'eau en même temps que l'on distribue les granules. Ce traitement détruit une large variété de mauvaises herbes sans nuire au coton qui pousse et donne un excellent rendement de coton égrené.

EXEMPLE E

- | | | |
|----|--|-------|
| | 4-bromo-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide | 10% |
| | 3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-méthylurée | 2,5% |
| 10 | ligninesulfonate de calcium plus sucres de bois | 15% |
| | kaolinite | 61,5% |
| | sulfate de sodium | 10% |
| | laurylsulfate de sodium | 1% |

- On broie les ingrédients de façon qu'ils traversent un tamis de 0,3 mm d'ouverture de mailles, on les mélange, on les mouille avec de l'eau, on les extrude et on les coupe en pastilles. Après séchage, on peut appliquer directement ces pastilles ou bien on peut encore les diviser en granules de 0,25 à 0,59 mm en vue d'une application plus uniforme. Tous les composés de l'invention peuvent être formulés de la même façon.

- On distribue derrière le semoir 20 kg des granules ci-dessus sur 1 ha de soja dans un sol limoneux contenant 3% de matière organique. Le traitement détruit toutes les mauvaises herbes présentes, aussi bien celles à feuilles larges que les graminées, sans nuire aux cultures qui poussent sans concurrence et donnent un excellent rendement.

EXEMPLE F

- | | | |
|--|--|-----|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 98% |
| | éther triméthylnonylique de polyéthylèneglycol | 2% |

- On mélange les ingrédients ci-dessus, on les passe au broyeur à marteaux de façon qu'ils traversent un tamis de 0,25 mm d'ouverture de mailles et on les mélange à nouveau. On peut utiliser cette composition directement ou comme source de substance active pour d'autres formulations.

- On mélange dans une cuve 1 kg de la composition ci-dessus et 1 kg de fluometuron dans 400 litres d'eau et on pulvérise le tout en pré-émergence sur 1 ha de coton planté dans un sol limoneux à Commerce, Etats-Unis. Le coton émerge de façon satisfaisante et pousse vigoureusement sans concurrence

de la part de Digitaria spp., de Leptochloa spp., d'Echinochloa crusgalli, d'Amaranthus spp., de Sorghum halepense, de gratteron, d'Ambrosia spp. d'Euphorbia maculata L. ou d'autres mauvaises herbes détruites par le traitement. On obtient des résultats
 5 similaires avec des mélanges opérés en cuve de la composition ci-dessus et d'un ou plusieurs autres herbicides, comme le diuron à raison de 0,8 kg/ha, le monuron à raison de 1 kg/ha, la prométryne à raison de 2 kg/ha, la norea à raison de 2 kg/ha et le chloropropham à raison de 4 kg/ha.

10 EXEMPLE G

| | |
|--|-----|
| 4-bromo-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide | 20% |
| éther octylphénylique de polyéthylèneglycol | 2% |
| diméthylformamide | 78% |

On agite ensemble les ingrédients ci-dessus pour obtenir une solution convenant pour des applications à faible volume.

On dilue 4,9 litres de la composition ci-dessus à 10 litres avec du diméthylformamide et on applique le tout au moyen d'un avion sur un hectare de blé de printemps récemment
 20 planté, mais n'ayant pas encore émergé, pour lutter contre Bromus tectorum et d'autres graminées annuelles, qui diminuent les rendements de blé si on les laisse faire concurrence à celui-ci.

EXEMPLE H

25 Suspension aqueuse

| | |
|--|-------|
| 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 30% |
| attapulgate hydratée | 2% |
| ligninesulfonate de calcium | 15% |
| carbonate de sodium | 2% |
| 30 pentachlorophénate de sodium | 0,7% |
| eau | 50,3% |

On mélange tous les ingrédients ci-dessus sauf l'eau et on les broie jusqu'à ce qu'ils traversent un tamis à mailles de 0,84 mm d'ouverture. On ajoute alors l'eau et on passe le
 35 mélange au broyeur à sable jusqu'à ce que les particules solides soient inférieures à 10 microns.

On mélange 3 kg de la composition ci-dessus à 450 litres d'eau avec agitation mécanique et on pulvérise en pré-émergence sur 1 ha de soja planté dans un limon sablonneux fin

à Gallion, Etats-Unis. Le soja émerge de façon satisfaisante et pousse vigoureusement jusqu'à maturité sans être gêné par des herbes telles qu'Echinochloa crusgalli, Amaranthus spp., Setaria spp., Digitaria spp. et Panicum dichotomiflorum qui
5 sont détruites par le traitement.

EXEMPLE I

| | | |
|----|---|-----|
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 6% |
| | "Ordram" 63 (molinate) (hexahydro-1-H-azépine-1-carbothioate de S-éthyle) | 4% |
| 10 | granules d'attapulгите (0,295 à 0,701 mm) | 75% |
| | diméthylformamide | 15% |

On dissout les ingrédients actifs dans le diméthylformamide avec chauffage et on pulvérise la solution sur les granules que l'on brasse dans un mélangeur. On tamise alors les
15 granules pour éliminer les particules trop fines et on emballe.

On pulvérise uniformément 10 kg des granules ci-dessus sur 1 ha de riz aussitôt après le repiquage. De nombreuses mauvaises herbes (graminées et herbes à feuilles larges) sont détruites sans dommage pour le riz qui donne des rendements excep-
20 tionnels grâce à la croissance sans concurrence.

EXEMPLE J

| | | |
|----|---|-----|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 60% |
| | 3-(p-cuményl)-1,1-diméthylurée | 15% |
| | alcoylnaphtalènesulfonate de sodium | 2% |
| 25 | N-méthyl-N-oléyltaurate de sodium | 3% |
| | terre de diatomées | 20% |

On mélange les ingrédients ci-dessus et on les passe au broyeur à marteaux pour obtenir des particules presque toutes inférieures à 50 microns qu'on mélange à nouveau.

30 On disperse avec agitation mécanique 2 kg de la poudre mouillable ci-dessus dans 400 litres d'eau et on pulvérise en pré-émergence sur 1 ha de coton planté dans un sol limoneux à Crowley, Etats-Unis. De nombreuses mauvaises herbes sont détruites tandis que le coton pousse vigoureusement jusqu'à ma-
35 turité en donnant un excellent rendement en coton égrené.

EXEMPLE K

| | | |
|--|--|-----|
| | 4-cyano-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide | 50% |
| | 4-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine (atrazine) | 25% |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| argile attapulgate | 22% |
| ligninesulfonate de sodium | 2% |
| sodiumsulfo succinate de dioctyle | 1% |

- 5 On mélange les ingrédients ci-dessus, on les passe au broyeur à boulets jusqu'à ce que presque toutes les particules soient inférieures à 50 microns, et on mélange à nouveau.

- 10 On disperse 4 kg de la composition ci-dessus dans 450 litres d'eau et on pulvérise uniformément sur 1 ha de canne à sucre avant que les mauvaises herbes et la culture n'aient émergé. La zone pulvérisée reste exempte de mauvaises herbes comme Digitaria spp., Eleusine indica, Sorghum halepense, Setaria spp., Amaranthus spp. et Ambrosia spp.. La canne à sucre pousse vigoureusement et donne un rendement élevé.

EXEMPLE L

| | | |
|----|--|-----|
| 15 | 4-bromo-2,5-diisopropyl-N,N-diméthylbenzènesulfonamide | 30% |
| | 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée | 30% |
| | alcoylnaphtalènesulfonate de sodium | 2% |
| | N-méthyl-N-oléoyltaurate de sodium | 3% |
| | silice synthétique finement divisée | 2% |
| 20 | terre de diatomées | 33% |

On mélange les ingrédients ci-dessus, on les passe au broyeur à marteaux jusqu'à ce qu'ils traversent un tamis à mailles de 0,297 mm, et on mélange à nouveau.

- 25 On applique la composition de cet exemple à un terrain ferroviaire fortement infesté de mauvaises herbes. La dose est de 30 kg/ha. Les herbes de la zone d'essai sont rapidement tuées et une nouvelle infestation est empêchée pendant un an.

EXEMPLE M

| | | |
|----|---|-----|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 25% |
| 30 | 5-bromo-3-sec-butyl-6-méthyluracile (bromacile) | 25% |
| | N-méthyl-N-oléoyltaurate de sodium | 3% |
| | alcoylnaphtalènesulfonate de sodium | 2% |
| | terre de diatomées | 45% |

- 35 On mélange les ingrédients, on les passe au broyeur à marteaux jusqu'à ce que les particules soient presque toutes inférieures à 50 microns, et on mélange à nouveau.

Les composés suivants peuvent remplacer le 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide : le N-(4-cyano-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide de méthyle, le N-acétyl-4-

cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, le 2,5-diisopropyl-4-trifluorométhylbenzènesulfonamide et le 3-nitro-2,5-dipropylbenzènesulfonamide.

- 5 On applique 40 kg de la composition ci-dessus à 1 ha de terre dans un parc à citernes. Une population existante est rapidement tuée et la zone est maintenue exempte de développement de plantes pendant plusieurs mois.

EXEMPLE N

| | | |
|----|--|-----|
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 15% |
| 10 | 3-(p-cuményl)-1,1-diméthylurée | 15% |
| | huile d'hydrocarbures paraffiniques | 61% |
| | heptaoléate de polyoxyéthylènesorbitol | 8% |
| | silice fine synthétique | 1% |

- 15 On mélange les ingrédients et on les passe au broyeur à sable pour obtenir des particules qui sont pratiquement toutes inférieures à 5 microns. Pour l'application, on peut diluer le produit avec des huiles ou de l'eau. Dans ce dernier cas, il se forme une émulsion.

- 20 On ajoute 4 litres de la composition ci-dessus à un réservoir de pulvérisation de 2000 litres rempli d'eau et muni d'une agitation continue par dérivation. On pulvérise l'émulsion sur 1 ha de riz semé directement. Le traitement détruit Echinochloa crusgalli, Echinochloa colonum et beaucoup d'autres mauvaises herbes dans le champ. Le riz pousse bien sans concurrence et donne un bon rendement.

EXEMPLE O

| | | |
|--|---|-------|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de sodium | 95,0% |
| | laurylsulfate de sodium | 0,5% |
| | silice synthétique finement divisée | 4,5% |

- 30 On mélange les ingrédients ci-dessus, on les broie jusqu'à ce qu'ils traversent un tamis de 0,42 mm d'ouverture de mailles et on les mélange à nouveau pour former une poudre soluble dans l'eau. On peut préparer des compositions de la même façon avec les composés suivants : le 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de potassium, le 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de sodium, le 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de potassium.

On dissout 1 kg de la composition ci-dessus dans 400 litres d'eau et on la pulvérise en pré-émergence sur 0,4 ha

de coton planté dans un sol limoneux à Boskett, Etats-Unis, qui contient 2% de matière organique. Les mauvaises herbes infestant la zone sont formées principalement de *Digitaria* spp., de *Brachiaria*, de *Leptochloa* spp., d'*Echinochloa crusgalli*, d'*Amaranthus* spp. et d'*Ambrosia* spp.. Le coton pousse vigoureusement jusqu'à maturité.

EXEMPLE P

| | | |
|----|--|-------|
| | 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide de lithium | 24,0% |
| | éthylèneglycol | 50,0% |
| 10 | méthanol | 4,0% |
| | éthanol | 5,0% |
| | eau | 17,0% |

On mélange les ingrédients ci-dessus en chauffant pour obtenir un concentré liquide soluble dans l'eau.

15 On dissout la composition ci-dessus dans de l'eau à raison de 1 litre par 100 litres de solution. On pulvérise la solution diluée, en pré-émergence, à raison de 400 l/ha, sur un sol limoneux sablonneux à Cecil, Etats-Unis, contenant 1,9% de matière organique et planté de soja. Le soja pousse jusqu'à maturité en donnant un rendement élevé, sans concurrence de la part des mauvaises herbes qui sont éliminées par le traitement ci-dessus.

EXEMPLE Q

| | | |
|----|--|-------|
| | 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide | 22,0% |
| 25 | hydroxyde de lithium monohydraté | 4,0% |
| | éthylèneglycol | 35,0% |
| | méthanol | 4,0% |
| | eau | 35,0% |

30 On mélange les ingrédients ci-dessus en chauffant pour obtenir un concentré liquide soluble dans l'eau.

On dissout 1 partie du concentré liquide ci-dessus dans 9 parties d'eau et on pulvérise, en pré-émergence, depuis un avion, à raison de 30 l/ha, sur du riz en lignes semé dans un sol limoneux à Crowley, Etats-Unis. *Echinochloa crusgalli*, *Leptochloa* spp. et la commélyne sont détruites ce qui permet au riz de pousser sans concurrence sérieuse, donnant ainsi un bon rendement en grains.

EXEMPLE R

| | | |
|---|---|-------|
| | N-(4-cyano-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide | |
| | de méthyle | 20,0% |
| | xylène | 25,0% |
| 5 | isophorone | 51,0% |
| | mélange de sulfonates et d'éthers de polyéthoxy- | |
| | éthylène solubles dans l'huile | 4,0% |

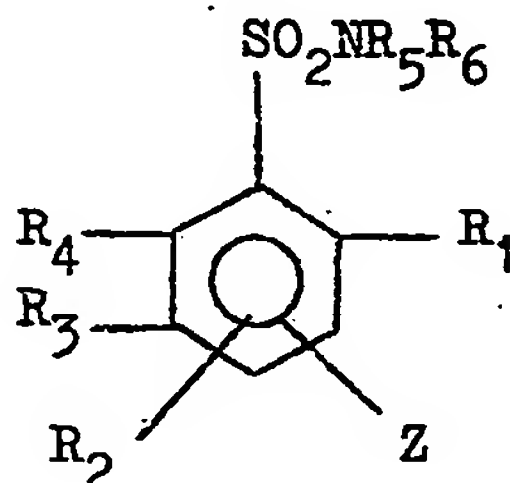
On mélange les ingrédients ci-dessus en chauffant pour former un concentré émulsifiable. On peut former des compositions de la même façon avec les composés suivants : le N-(4-cyano-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide d'éthyle, le 4-cyano-N-(1-éthoxyéthylidène)-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide, le N-(4-chloro-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide de méthyle et le N-(4-chloro-2,5-diisopropylphénylsulfonyl)-formimide d'éthyle.

On émulsifie cette composition avec de l'eau en un rapport volumique de 1:7 et on la pulvérise, en pré-émergence, à partir d'un avion à raison de 20 l/ha sur du limon argileux à Riverdale, Etat-Unis, récemment planté de blé de printemps. La folle avoine et Bromus secalinus sont détruits et le blé mûrit et donne un bon rendement.

Lorsqu'on parle d'une composition "essentiellement formée" des constituants mentionnés, il est entendu que cela veut dire que la composition peut aussi contenir d'autres constituants qui ne nuisent pas à son efficacité pour l'usage prévu.

REVENDICATIONS

1. Composés caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule :



10 dans laquelle :

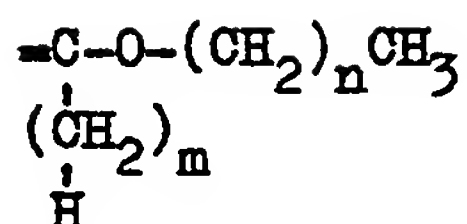
Z est un groupe cyano, un halogène, un groupe cyanométhyle, nitro ou trifluorométhyle;

15 R₁, R₂, R₃ et R₄ sont semblables ou différents et sont choisis indépendamment parmi l'atome d'hydrogène, les groupes alcoyles de 2 à 7 atomes de carbone et les atomes d'halogènes, étant entendu que :

- 20 a) deux des substituants R₁, R₂, R₃ et R₄ sont des groupes alcoyles de 2 à 7 atomes de carbone,
 b) il n'y a pas de groupes alcoyles en position ortho l'un par rapport à l'autre,
 c) au moins un des substituants R₁, R₂, R₃ et R₄ est un groupe alcoyle de 3 à 7 atomes de carbone,
 25 d) deux des substituants R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent indépendamment des atomes d'hydrogène ou d'halogène,
 e) le nombre total d'atomes de carbone de R₁, R₂, R₃ et R₄ n'est pas supérieur à 9,
 f) chaque groupe alcoyle contient 2 ou 3 atomes de carbone en chaîne droite en partant du point de rattachement
 30 au noyau aromatique, et
 g) quand Z est un groupe nitro, R₁ et R₃ doivent être tous deux des groupes alcoyles;

R₅ est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, un groupe allyle ou propynyle;

35 R₆ est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 3 atomes de carbone, un groupe allyle ou propynyle, un atome de lithium, de sodium, de potassium, de calcium ou un groupe acyle de 1 à 3 atomes de carbone, R₅ et R₆ pouvant former ensemble un groupe :



dans lequel m vaut 0 ou 1 et n vaut 0 ou 1.

- 5 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que Z est un groupe cyano ou un atome de chlore ou de brome; R_2 , R_4 et R_5 sont des atomes d'hydrogène; R_6 est un atome d'hydrogène, de lithium, de potassium ou de sodium; et R_1 et R_3 sont des groupes alcoyles de 3 à 5 atomes de carbone.
- 10 3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est le 4-cyano-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide.
4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est le 4-chloro-2,5-diisopropylbenzènesulfonamide.
5. Composition herbicide caractérisée en ce qu'elle
- 15 comprend un véhicule et un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en une quantité efficace du point de vue herbicide.
6. Procédé de destruction de la végétation indésirable, caractérisé en ce qu'on applique à l'endroit de cette
- 20 végétation une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.